

Fizikos institutas

Pagrindinių cheminių priemaišų foninių koncentracijų bei fizinių parametrų įvertinimas atmosferos iškritose pagal EMEP ir ICP IM programas (PREILA, IM stotys)

Darbo vadovė: dr. D. Šopauskienė

Vilnius, 2000

IVADAS

Atmosferos kritulių monitoringas Lietuvoje per 2000 metus vykdytas dviejose integruoto monitoringo (IM) stotyse: Aukštaitijoje (LT 01), Žemaitijoje (LT 03) ir Preiloje (EMEP LT 15).

Vykdamat atmosferos iškritų monitoringą dviejose IM stotyse ir Preiloje per 2000 m. buvo surinkti 150 savaitiniai atmosferos kritulių bandiniai.

TYRIMŲ REZULTATAI

Priemaišų koncentracijas krituliuose lemia teršalų kiekiai atmosferoje, kritulių kiekis bei jų pobūdis, o taip pat atmosferoje vykstantys fizikiniai procesai ir cheminės reakcijos, keičiančios teršalų fiziko–chemines savybes.

Tiriamų teršalų koncentracijos ir kritulių kiekis kinta plačiame intervale kiekvienoje stotyje. Daugumos teršalų koncentracijos atmosferos krituliuose kinta ir erdvėje, ir laike. Daugiausiai kritulių per savaitę (62.4 mm) iškrito Žemaitijoje (LT 03). Beveik 1.5 karto šis kritulių kiekis viršijo maksimalų kritulių kiekį per savaitę Aukštaitijoje (LT 01) ir 2 kartus – maksimalų kritulių kiekį per savaitę Preiloje. Didesnė kritulių kiekio per savaitę kaita buvo vakarinėje Lietuvos dalyje, o mažesnė – rytinėje dalyje: santykinis standartinis nuokrypis LT 03 – 97% ir Preiloje – 87%, o LT 01 – 77%.

Teršalų koncentracijos atmosferos kritulių savaitės bandiniuose kito gan plačiame intervale: sulfatinės sieros – nuo 0.12 iki 4.87 mg/l, nitratinio azoto – nuo 0.02 iki 2.83 mg/l, amoniakinio azoto – nuo 0.04 – 3.16 mg/l, chlorido – nuo 0.05 iki 25.55 mg/l, natrio – nuo 0.03 iki 16.50 mg/l, kalio – nuo 0.02 iki 0.92 mg/l.

Atmosferos kritulių žemas pH vertes daugiausia lemia oksiduoti sieros ir azoto junginiai, ištirpę vandens lašuose debesyse ir po jais. Gauti duomenys rodo, didelį skirtumą tarp pH ekstremalių verčių krituliuose IM vietose ir Preiloje. Tai rodo, kad vandenilio jonų didžiausia koncentracija daugiau nei 100 kartų yra didesnė už mažiausią. Reikia pažymėti, kad šaltuoju metų laiku IM stotyse daugiausiai vyravo rūgštūs krituliai, t.y. pH < 5.6, o Preiloje – net pH < 5.0. IM stotyse, šiltuoju metų laiku didėjant rūgštis neutralizuojančių teršalų (NH₃, Ca²⁺) emisijai į atmosferą iš vietinių šaltinių, vyravo beveik neutralūs atmosferos krituliai, t.y. pH > 5.6. Tik Preiloje vyravo silpnai rūgštūs krituliai, t.y. pH = 5.0 – 5.6.

Gretindami kritulių kiekį ir teršalų koncentracijas galime matyti, kad mažiausios, t.y. < 0.2 mgS(N)/l, sulfatų, nitratų bei amonio koncentracijos atmosferos krituliuose dažniausiai matuotos esant didesniai nei 15–20 mm per savaitę kritulių kiekiui, o didžiausios šių cheminių priemaišų koncentracijos matuotos esant kritulių kiekiui mažesniai nei 5 mm per savaitę. Suskaičiuoti tarp kritulių kiekio ir cheminių priemaišų koncentracijų koreliacijos koeficientai rodo, kad ryškiausias atvirkštinis ryšys (vidutiniškai – 0.45) yra sulfatams, nitratams ir amoniui. Tai patvirtina, kad cheminių priemaišų koncentracijos atmosferos krituliuose įtakoja ir kitokie nei kritulių kiekis veiksniai.

Pagrindinių teršalų kiekvieno mėnesio vidutinės – tūrinės koncentracijos, kurios suskaičiuotos vertinant matuotas teršalų koncentracijas ir kritulių kiekį kiekviename savaitės atmosferos iškritų bandinyje, pateikiamos 10 – 12 paveiksluose. Stebima dažniausiai neigiama koreliacija tarp kritulių kiekio per mėnesį ir teršalų mėnesio vidutinių koncentracijų. Sezoninė kritulių pH kaita ryškiausiai matoma LT 01 ir Preiloje. Čia rūgštūs lietūs (pH < 5.2) vyravo per sausio, vasario, kovo ir gruodžio mėnesius. Preiloje kritulių pH vertė neviršijo 5.6 ir per vasaros

mėnesius. Žemaitijoje tik vasario mėn. kritulių pH vertė buvo mažesnė nei 5.4, o per likusius mėn. ji kito nuo 5.4 iki 6.3. Reikia pažymėti, kad ir čia mažiausiai rūgštūs (pH>5.6) krituliai buvo per balandžio – spalio mėnesius. Nitratų ir sulfatų koncentracijos atmosferos krituliuose matuotos didesnės per žiemos mėnesius, o amonio – per žiemos – pavasario mėnesius. Esantį tamprų ryšį tarp amonio ir sulfatų, amonio ir nitratų jonų rodo suskaičiuoti teigiami koreliacijos tarp jų koncentracijų koeficientai: NH_4^+ ir SO_4^{2-} – 0.83 – 0.93, NH_4^+ ir NO_3^- – 0.64 – 0.82.

Ypač akivaizdus natrio ir chloridų jonų koncentracijų didėjimas per šaltąjį laikotarpį Preiloje, kuris siejamas su intensyvesniu šių cheminių komponentių išnešimu iš Baltijos jūros. Suskaičiuotas tarp Na^+ ir Cl^- koreliacijos koeficientas 0.99 rodo, kad Preiloje atmosferos krituliuose šie jonai yra NaCl pavidalu. Šių abiejų komponentių koncentracijos mažiau kito IM vietose. Žemaitijoje suskaičiuotas tarp Na^+ ir Cl^- koreliacijos koeficientas 0.82 rodo Baltijos jūros įtaką šio rajono atmosferai.

Yra gan ryški visu cheminių komponentių koncentracijų iš vakarų į rytus mažėjimo tendencija. Visose tyrimo vietose pagrindinės sieros ir azoto rūgštis neutralizuojančios komponentės yra kalcis ir amonis. Metinės vidutinės pagal kritulių kiekį H^+ koncentracijos (μ ekv/l) buvo tokios: 4.64 (LT01), 2.08 (LT03) ir 9.90 (LT15). Tai rodo, kad krituliai rūgščiausi yra Preiloje. Aukštaitijoje ir Žemaitijoje H^+ koncentracijos yra atitinkamai du ir keturis kartus mažesnės nei Preiloje. Reikia pažymėti tai, kad, ženkliai mažėjant Europoje SO_2 antropogeninei emisijai ir sieros junginių koncentracijoms atmosferoje, sulfatų koncentracija atmosferos krituliuose mažėja. Pagal ekvivalentines koncentracijas ir sulfatai, ir nitratai tampa lygiavertėmis kritulius rūgštinančiomis komponentėmis. Palyginus sulfatų ir nitratų koncentracijas Preiloje su šių komponentių koncentracijomis Aukštaitijoje ir Žemaitijoje, nustatyta, kad Preiloje jos 1.5 – 1.9 kartus didesnės. Amonio koncentracijos taip pat rastos didžiausios Preiloje. Natrio ir chlorido koncentracijos Preiloje dėl Baltijos jūros įtakos yra apie 3 kartus didesnės nei Žemaitijoje ir apie 9 kartus nei Aukštaitijoje. Mažiausia erdvinė kaita gauta Ca^{2+} koncentracijoms atmosferos krituliuose.

Mažėjant sulfatų koncentracijoms atmosferos krituliuose, mažėja ir vandenilio jonų koncentracija. Atmosferos krituliai tampa silpnai rūgštūs (pH = 5.02 – 5.69). Nitratų koncentracija atmosferos krituliuose yra beveik be pokyčių per pastaruosius trejus metus. Amonio koncentracijų mažėjimas yra siejamas su sulfatų koncentracijos mažėjimu, nes susidaranti iš dujinio sieros dvideginio sieros rūgštis atmosferoje reaguoja su NH_3 ir oro masių atnešami iš tolimesnių emisijos šaltinių sulfatai yra daugiausiai $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pavidalu. Todėl tikėtina, kad pastarųjų metų atmosferos kritulių rūgštingumą, t.y. H^+ koncentracijas atmosferos krituliuose lemia HNO_3 ir NH_4HSO_4 .

Pagal matuotas teršalų koncentracijas ir kritulių kiekius suskaičiuoti šlapieji teršalų srautai. Srautų kaita priklauso nuo teršalų koncentracijų ore ir krituliuose, o taip pat ir nuo kritulių kiekio.

Vidutiniai per mėnesį teršalų srautai yra tokie: sulfatinės sieros – 19.0 mg/m^2 (LT01), 26.0 mg/m^2 (LT03) ir 20.0 mg/m^2 (LT15); nitratinio azoto – 18.0 mg/m^2 (LT01), 24.0 mg/m^2 (LT03) ir 17.0 mg/m^2 (LT15); amonio azoto – 15.0 mg/m^2 (LT01), 27.0 mg/m^2 (LT03) ir 18.0 mg/m^2 (LT15). Duomenys rodo, kad mėnesio vidutiniai sulfatų, nitratų, amonio ir kalcio srautai Žemaitijos IM stotyje yra didesni nei kitose IM vietose. Tai gali būti siejama su didesniu vidutiniu per mėn. kritulių kiekiu: LT 03 – 57 mm/mėn., o LT 15 – 29 mm/mėn. ir LT 01 – 49.0 mm/mėn. 15 – 17 paveiksluose pateikiama šlapiųjų srautų per mėnesį dinamika rodo, kad kritulių kiekis yra vienas iš ryškesnių faktorių, kurie įtakoja srautų dydžius. Tačiau, taip pat galima stebėti sulfatų, nitratų, amonio, vandenilio, natrio ir chloridų šlapiųjų srautų sumažėjimą per pavasario ir vasaros mėnesius dėl mažesnių šių teršalų kiekio atmosferoje. Rūgščiausi šlapieji srautai Aukštaitijoje ir Preiloje buvo per sausio – kovo mėn. Mažiausiai rūgštūs jie buvo per balandžio ir rugsėjo mėn.

Pagrindinių cheminių priemaišų šlapiųjų srautų dinamika per pastaruosius 7 metus IM stotyse ir Preiloje rodo mažėjimo tendenciją, kuri ypatingai yra ryški vandeniliui (14 – 16 % per metus), o mažesnė – sulfatui (8 – 10 % per metus) ir amoniui (9 – 10 % per metus). Nitratų metinių srautų mažėjimo tendencija tokia: Aukštaitijoje – 2.7 % per metus, Žemaitijoje – 1.6 % per metus ir Preiloje – 4 % per metus. Nesant kritulių metinio kiekio aiškios didėjimo ar mažėjimo tendencijos, cheminių komponentių srautų mažėjimą siejame su šių teršalų koncentracijų mažėjimu atmosferoje ir krituliuose.

IŠVADOS

- Didelis koncentracijų kaitos intervalas yra būdingas daugumai tirtų cheminių priemaišų.
- Stebima neigiama koreliacija tarp kritulių kiekio ir cheminių priemaišų koncentracijų juose.
- Šaltuoju metų laiku vyravo rūgštūs ir silpnai rūgštus krituliai, kurių pH < 5.6.
- Per pastaruosius septynerius metus stebima ypatingai ryški vandenilio jonų koncentracijos krituliuose mažėjimo tendencija, vidutiniškai apie 15 % per metus.
- Vidutiniškai 9% per metus mažėja sulfatinės sieros ir amoniakinio azoto kiekis šlapiose iškritose.
- Nitratinio azoto kiekis šlapiose iškritose rodo taip pat tendenciją mažėti (1.6 – 4.0 % per metus).

LITERATŪRA

- 1.Galloway J.N., Likens G.E. and Hawley M.E. (1984) Acid precipitation: Natural versus anthropogenic components. Science, 226, 829–831
- 2.Global Acid Deposition Assessment (1996) Edited by D.M.Whelpdale and M.S.Kaiser. WMO/GAW, No 106, 197–205.
- 3.EMEP/CCC–Report 1/95. EMEP manual for sampling and chemical analysis.
- 4.WMO/GAW, No. 85 Chemical analysis of precipitation for GAW: Laboratory analytical methods and sample collection standards.
- 5.WMO/GAW, Quality control of the WMO historical precipitation chemistry database at EPA using the research data management and quality control (RDMQ) system. WDCPC No. 1.